

**Über Salze und Derivate der
Diphenylphosphorsäure,
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$,
und den trimeren Phenylester der
Phosphornitrilsäure, $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_3$.**

Erlangen
von

Klaus Wartenberg
aus Chemnitz

1961
=

Über Salze und Derivate der Diphenylphosphorsäure,
 $(C_6H_5O)_2P(O)OH$, und den trimeren Phenylester der
Phosphornitrilsäure, $[NP(OC_6H_5)_2]_3$.



der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Klaus W a r t e n b e r g

aus

Chemnitz

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung : 19.7.1961

Dekan : Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. A. Meuwesen

Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. G. Hesse



Vorliegende Arbeit wurde von Januar 1958
bis Januar 1961 im Institut für
Anorganische Chemie der Universität Erlangen
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Universitätsprofessor Dr. Alwin M e u w s e n ,
unter dessen Anleitung die Arbeit entstand,
danke ich herzlich für alle Ratschläge, Anregungen
und Unterstützung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>Zusammenfassung</u>	1
<u>Allgemeiner Teil</u>	
Literaturübersicht	3
Alkalische Verseifung von Triphenylphosphat	4
Diphenylphosphorsäure und ihre Salze	6
Fe - Bestimmung mit $(C_6H_5O)_2P(O)ONa$	7
Monophenylphosphate	8
Amide der Phenylphosphorsäuren	10
Bildung $[(C_6H_5O)_2PN]_3$ aus $(C_6H_5O)_2P(O)NH_2$	12
Phosphornitrilsäureester	14
$[NP(OC_6H_4NO_2)_2]_3$	16
Hg - Derivate von Phosphorsäureamiden	17
Diphenylphosphorsäureimid	19
<u>Versuchsteil</u>	
Ausgangsstoffe	
$(C_6H_5O)_3PO$	21
$C_6H_5OP(O)(ONa)_2 \cdot 2 H_2O$	21
$(C_6H_5O)_2P(O)Cl$ und $C_6H_5OP(O)Cl_2$	22
$(NPCl_2)_3$	23
$(C_6H_5O)_2P(O)NH_2$ und $C_6H_5OP(O)(NH_2)_2$	24

	Seite
Analysenmethoden	
P - Bestimmung	25
N- und Cl-Gehalt	27
Phenol-, Fe- und Hg-Bestimmung	28
Ca - Gehalt	29
Hydrolyse von Phenylphosphaten	30
Darstellung von $(C_6H_5O)_2P(O)ONa$ und $(C_6H_5O)_2P(O)OK$	36
$[C_6H_5O)_2P(O)O]_2Ca$	37
$[C_6H_5O)_2P(O)O]_3Fe$	38
$C_6H_5OP(O)(ONa)_2$ und $C_6H_5OP(O)(OK)_2$	39
$C_6H_5OP(O)O_2Cu \cdot H_2O$	40
Bestimmung von Fe als $[C_6H_5O)_2P(O)O]_3Fe$	41
Trennungen Fe^{3+} von PO_4^{3-} , Cr^{3+} und Ni^{2+}	43
$(C_6H_5O)_2P(O)OH$	44
$(C_6H_5O)_2P(O)NHg$ und $C_6H_5OP(O)(NHg)_2$	45
$[C_6H_5O)_2P(O)]_2NH$	46
$[NP(OC_6H_5)_2]_3$	49
$[NP(OC_6H_4NO_2)_2]_3$	51
Literaturverzeichnis	52

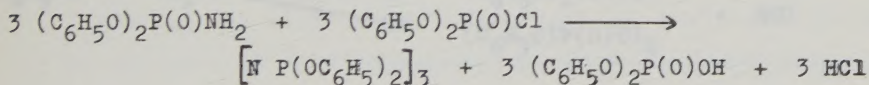
Zusammenfassung

Durch stufenweise, alkalische Verseifung von Triphenylphosphat gelangten wir zu den Na - und K - Salzen der Di- und Monophenylphosphorsäure.

Aus $(C_6H_5O)_2P(O)ONa$ wurden die freie Säure, das noch unbekannte Ca - und Fe(III) - Salz, sowie das Cu(II) - Salz aus $C_6H_5OP(O)(ONa)_2$ rein dargestellt.

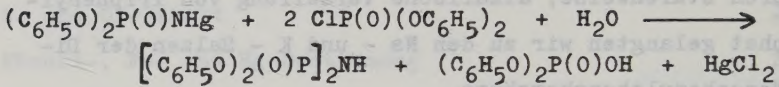
Da $Fe[OP(O)(OC_6H_5)_2]_3$ auch in kalter 2n HCl praktisch unlöslich ist, kann damit der Fe^{3+} - Gehalt von Lösungen gravimetrisch bestimmt werden. Die Trennung aus saurer Lösung von gleichzeitig anwesenden PO_4^{3-} , Cr^{3+} und Ni^{2+} ist möglich.

Die Reaktion von $(C_6H_5O)_2P(O)NH_2$ mit $(C_6H_5O)_2P(O)Cl$ führte nicht zum erwarteten Imid der Diphenylphosphorsäure, sondern ergab den bisher unbekannten Hexaphenylester einer trimeren Phosphornitrilsäure :



Dieselbe trimere Verbindung wurde durch Umsetzung von $(NPCl_2)_3$ mit C_6H_5OH gewonnen. Der Ester ist außergewöhnlich widerstandsfähig gegen Einwirkung von Säuren und Laugen. Mit Nitriersäure wurde $[N P(OC_6H_4NO_2)_2]_3$ erhalten.

Das noch nicht bekannte Diphenylphosphorsäure - imid
ließ sich gemäß

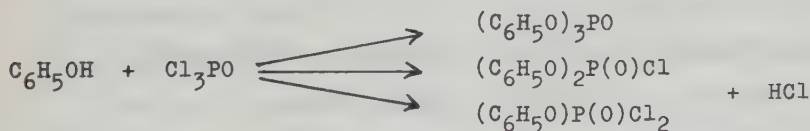


darstellen. Es ist farblos, kristallin und läßt sich in
wäßrig - alkoholischer Lösung mit Lauge scharf titrieren.

Allgemeiner Teil

Die ersten Untersuchungen über die Phenylester der Orthophosphorsäure wurden Mitte des vorigen Jahrhunderts veröffentlicht. 1854 stellte SCRUGHAM (1) fest, daß bei Umsetzung von Phenol mit PCl_5 neben Chlorbenzol etwas Triphenylphosphat entsteht. Die Mono- und Diphenylphosphorsäure fand REMBOLD (2) 1866 bei der Reaktion von Phenol mit P_2O_5 . Ein Jahr später gewann GLUTZ (3) durch Verseifung von Triphenylphosphat mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ das Ba-Salz der Diphenylphosphorsäure, aus dem er dann mit SO_4H_2 und anschließende Fällung mit NO_3Ag das Ag-Salz darstellte.

1875 untersuchten JAKOBSEN (4) und später RAPP (5) die Reaktion von Phenol mit OPCl_3 . Dabei entstehen nebeneinander Triphenylphosphat, Diphenylphosphorsäure-chlorid und Monophenylphosphorsäure-dichlorid:

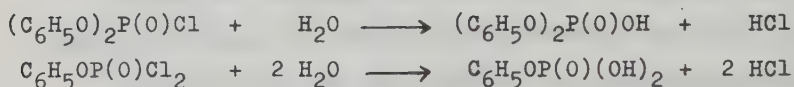


Durch fraktionierte Destillation werden die beiden Säurechloride getrennt. Sie dienen als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Amide, Hydrazide und anderer Derivate der Säuren.

Anwendung entsprechender Mengen Phenol bei der Reaktion mit OPCl_3 ermöglicht es, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ mit maximal 70 %

und- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OP}(\text{O})\text{Cl}_2$ mit 80 % Ausbeute zu erhalten. Nach KRAFT und KATYSCHKINA (6) soll ein Zusatz von KCl die Reaktion katalysieren und die Ausbeute an Dichlorid auf 96 % steigern, jedoch nur bei sehr großem OPCl_3 - Überschuß.

Durch Verseifung der Säurechloride mit H_2O oder verd. Laugen erhält man die entsprechenden Phenylphosphorsäuren bzw. deren Alkalisalze :



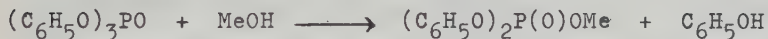
Einfacher gelangt man durch Verseifung von Triphenylphosphat zu Salzen der Di- und Monophenylphosphorsäure.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$, eine farblose, kristalline Substanz (Smp. 49.5°), kann leicht mit 95 % Ausbeute aus OPCl_3 und Phenol unter Zusatz von AlCl_3 oder ZnCl_2 als Katalysator gewonnen werden (7,8). Seine leichte Zugänglichkeit und die Schwierigkeiten bei der Darstellung der Säurechloride, deren Hydrolyse abermals mit Ausbeuteverlusten verbunden ist, waren die Veranlassung, durch Verseifung von Triphenylphosphat Salze der Di- und Monophenylphosphorsäure zu gewinnen.

Die Hydrolyse von Phosphorsäure - phenylestern wurde bisher fast ausschließlich in Gegenwart tierischer oder pflanzlicher Phosphatase untersucht (9). BAMANN und MEISENHEIMER (10) spalteten unter physiologischen Bedingungen Di- und Monophenylphosphat mit $\text{La}(\text{OH})_3$ als Katalysator. Auch PLIMMER und BURCH (11) untersuchten die Hydrolyse der Phenylphosphate

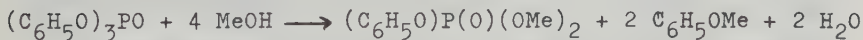
mit n-HCl und n-NaOH bei 85° nur zum Vergleich mit Spaltungsversuchen durch Phosphatasen. Sie geben für die Hydrolyse von Tri - zu Monophenylphosphat eine Reaktionsdauer von 170 h an.

Es gelang uns, durch einfache, alkalische Verseifung von Triphenylphosphat die Salze der Diphenylphosphorsäure mit 90 - 95 % Ausbeute darzustellen. Dazu wird Triphenylphosphat mit der entsprechenden Menge etwa 8n Lauge 2 h auf siedendem Wasserbad erhitzt. Die Reaktion



verläuft stark exotherm und schon bei Anwendung äquimolarer Mengen von Alkalihydroxyd vollständig.

Die zweite Phenylgruppe ist schwerer und nur bei einem Molverhältnis $\text{MeOH} : (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO} = 4 : 1$ abspaltbar :



Die Ausbeute an Alkalimonophenylphosphat liegt bei etwa 70 %.

Die letzte Phenylgruppe im Triphenylphosphat läßt sich nur durch großen Überschuß an konzentriertem Alkalihydroxyd im Laufe mehrerer Stunden abspalten.

Diphenylphosphorsäure und ihre Salze

Diphenylphosphorsäure (12) kristallisiert aus wäßriger Lösung als Dihydrat in farblosen, glänzenden Blättchen vom Smp. 50° . Sie ist in den üblichen organischen Solventien gut, bei Raumtemperatur in Wasser nur (3 g / 100 ml Wasser) beschränkt löslich. Eine 0.1n Lösung hat ein $\text{pH} = 1$; vollständige Dissoziation ist anzunehmen (13). Sie läßt sich exakt mit 0.1n Lauge titrieren. Bei Zusatz von Mineralsäuren zur wäßrigen Lösung von Diphenylphosphaten wird die Diphenylphosphorsäure als Öl abgeschieden. Ihr Dihydrat läßt sich im Hochvakuum über P_2O_5 bei $50 - 60^{\circ}$ völlig entwässern. Die wasserfreie, aus CHCl_3 in Nadeln kristallisierende Säure schmilzt bei $67 - 68^{\circ}$ (14).

Die farblosen Alkali - diphenylphosphate fallen aus Wasser umkristallisiert als Hydrate an. Auf die Bestimmung des Kristallwassers beim K - Salz wurde verzichtet. Die Angabe von BERTON (15), wonach ein bei Raumtemperatur beständiges $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{ONa} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ existiert, konnte nicht bestätigt werden; das gewonnene Hydrat verwittert rasch an der Luft. Die im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur nach 24 h über P_2O_5 völlig entwässerten Salze lassen sich aus Methanol / Äther (1 : 1) umkristallisieren.

0.2m $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{ONa}$ - Lösung, die mit 0.1 - 1m Lösungen der üblichen Kationen versetzt wurde, lieferte farblose, meist feinkristalline Niederschläge, die mit Ausnahme des $\text{Fe}(\text{III})$ - Salzes in verd. HCl oder NO_3H löslich sind.

Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Cd^{2+} geben keine Fällung.

Ca - und Fe(III) - Diphenylphosphat wurden rein dargestellt und näher untersucht. Das Fe(III) - Salz ist praktisch unlöslich in H_2O und auch verdünnten Säuren, sodaß seine Verwendung zur gravimetrischen Fe - Bestimmung möglich erschien. Dies wurde schon von ZETSCHE und NACHMANN (16) versucht. Sie führten jedoch die Fällung mit Bis - p - chlordiphenylphosphorsäure aus, deren Fe(III) - Salz sich noch weniger in verd. HCl löse als Fe(III) - Diphenylphosphat. Es scheint aber doch schwer genug löslich zu sein, um zur quantitativen Fe - Abscheidung zu dienen. Das Filtrat einer bei Raumtemperatur mit 1n HCl geschüttelten Probe von Fe(III) - Diphenylphosphat ergab mit NH_4SCN nur schwache Rosafärbung. Fällt man Fe^{3+} bei höheren HCl - Konzentrationen, so ist ebenfalls im Filtrat Fe^{3+} nur in Spuren mit SCN^- nachzuweisen. Die Auswaagen fallen im Gegenteil zu hoch aus, da vermutlich freie Diphenylphosphorsäure mitgefällt und vom Eisensalz eingeschlossen wird.

Der erhaltene Niederschlag, der sich erst bei 250° thermisch zu zersetzen beginnt, kann nach Trocknen bei 110° direkt ausgewogen und auf Eisen ($F = 0.0695$) umgerechnet werden. Die Verbindung enthält nur 7 % Fe.

Von der Möglichkeit, das Salz mit wäßrigem Ammoniak nach ZETSCHE und NACHMANN (17) in $Fe(OH)_3$ umzuwandeln und nach Auflösen in Salzsäure zu titrieren, machten wir keinen Gebrauch. Die Trennung des Fe(III) von Cr, auch Ni eventuell ist möglich, von Mn hingegen unter den vorgegebenen Bedin-

gungen nicht. Auch Al-Diphenylphosphat ist in 2n HCl relativ schwer löslich, so daß es nicht abgetrennt werden kann. Dagegen ist die Fe - Bestimmung auch in Gegenwart größerer Mengen Phosphat durchführbar. Andere Trennungen, etwa von Co oder Zn, scheinen möglich, müßten aber noch eingehend geprüft werden.

Von den Monophenylphosphaten wurden das Na -, K - und Cu - Salz gewonnen. Die Alkalisalze sind analog den Alkalidiphenylphosphaten aus Triphenylphosphat mit Lauge zu erhalten. Es sind farblose, in wäßriger Lösung alkalisch reagierende Kristalle mit wechselndem Kristallwassergehalt. Die Analyse eines im Handel erhältlichen Dihydrates von $C_6H_5OP(O)(ONa)_2$ ergab 12.6 % P (ber . 12.2 %) und eines selbst hergestellten Präparates 12.7 % P, was wohl durch leichte Verwitterung des Dihydrates bedingt ist. Sie läßt sich unter dem Mikroskop an frischen Kristallen beobachten.

$C_6H_5OP(O)(OK)_2$ ist so hygroskopisch, daß eine Probe an der Luft binnen kurzem zerfließt. Zur Reinigung wurden die Salze aus H_3COH / H_2O (4 : 1) unter Zusatz von Äther umkristallisiert und zur Analyse 6 - 8 h im Hochvakuum bei 100° über P_2O_5 entwässert.

Cu(II) - Monophenylphosphat wurde durch Umsetzung von SO_4Cu mit $C_6H_5OP(O)(ONa)_2$ gewonnen. Die Analyse der hell-

blauen Verbindung entspricht der Zusammensetzung eines Monohydrates. Beim Erhitzen wird Hydratwasser abgegeben, wobei sich das Salz nach grau - grün verfärbt; doch gelang es nicht, die wasserfreie Verbindung zu gewinnen, da Zersetzung eintritt.

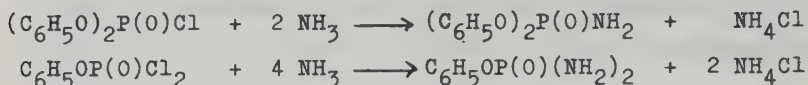
Die Mehrzahl der Metall - Ionen gibt mit Monophenylphosphat kristalline Niederschläge (+), die in 2n HCl löslich sind.

Tabelle 1

	Ca	Mn	Ni	Co	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al	Cr	Cd	Cu
Monophenylphosphat	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+
Diphenylphosphat	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-

Die Tabelle zeigt, daß die Monophenylverbindung auch Mn²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺ und Cu²⁺ fällt, was beim Diphenylphosphat nicht zutrifft, wodurch Mono - und Diphenylphosphat unterschieden werden können. Die Ca - und Al - Salze unterscheiden sich durch leichtere Löslichkeit der Monophenylphosphate in 2n Essigsäure bzw. 2n HCl. Ni²⁺ wird weder von Mono - noch Diphenylphosphat gefällt.

Die Amide der Phenylphosphorsäuren wurden zuerst von STOKES (18) durch Umsetzung der Säurechloride mit alkoholischem oder wäßrigem Ammoniak gewonnen :



Die Ausbeuten sind zumal beim $\text{C}_6\text{H}_5\text{OP}(\text{O})(\text{NH}_2)_2$ unbefriedigend. Die Vorschrift zur Darstellung des Diphenylphosphorsäure - amids wurde von KLEMENT und BECHT (19), später HUPFER (20) übernommen und verbessert (Ausbeute 85 %).

BECKE-GOEHRING und NIEDENZU (21) setzten $\text{C}_6\text{H}_5\text{OP}(\text{O})\text{Cl}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 um und trennten das entstandene NH_4Cl / Amid - Gemisch durch Lösen des NH_4Cl mit flüssigem NH_3 oder beim Monophenylphosphorsäure - diamid durch Extraktion des Amids mit absol. Äthanol.

Das Verfahren ließ sich ohne wesentliche Minderung der Ausbeute vereinfachen. Wir führten die Reaktion in einer bei der Sulfamid - Darstellung (22) gebräuchlichen Apparatur durch und ersetzten die umständliche Extraktion des NH_4Cl mit flüssigem NH_3 durch Auswaschen des NH_4Cl mit H_2O . Die Ausbeuten betragen 86 % beim $\text{C}_6\text{H}_5\text{OP}(\text{O})(\text{NH}_2)_2$ und 98 % beim $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2$.

Beide Amide sind farblose, gut kristallisierende Substanzen. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2$ (Smp. 149°) läßt sich aus Äthanol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OP}(\text{O})(\text{NH}_2)_2$ (Smp. 185°) aus Wasser umkristallisieren.

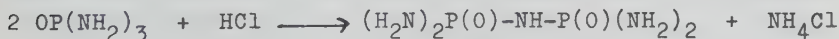
Bisher nicht bekannt war Diphenylphosphorsäure - imid, der Tetraphenylester der Imido - diphosphorsäure. Die Säure selbst wurde erstmals von KLEMENT und BIBERACHER (23) gewonnen. Imido - diphosphate wurden schon von STOKES (24) erwähnt, aber nicht eingehend beschrieben. KLEMENT und BIBERACHER gewannen $\text{HN}[(\text{PO}_3\text{Na}_2)]_2$ durch tagelanges Erhitzen von $\text{H}_2\text{NPO}_3\text{Na}_2$ im Hochvakuum auf $170 - 210^\circ$:



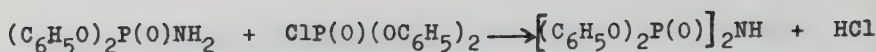
Das Salz wird aus H_2O / Aceton umkristallisiert und fällt dabei als Dekahydrat an. Das wasserfreie Salz wie auch das Hydrat sind mit den entsprechenden Na - Salzen der Diphosphorsäure isotyp.

Freie Imido - diphosphorsäure wurde mittels Kationenaustauscher aus $\text{HN}(\text{PO}_3\text{Na}_2)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ als nicht kristallisierbares Öl gewonnen.

Von Derivaten der Imido - diphosphorsäure ist nur das Tetramid bekannt, das BECKE + GOEHRING und NIEDENZU aus $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ mit trockenem HCl in ätherischer Lösung erhielten (25) :



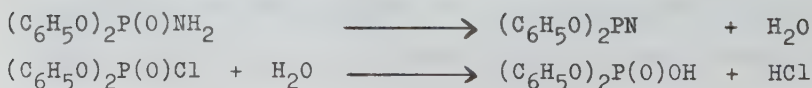
Imido - diphenylphosphorsäure - ester sind bislang unbekannt. Wir versuchten, den Tetraphenylester durch Reaktion von Diphenylphosphorsäure - amid mit - chlorid zu gewinnen :



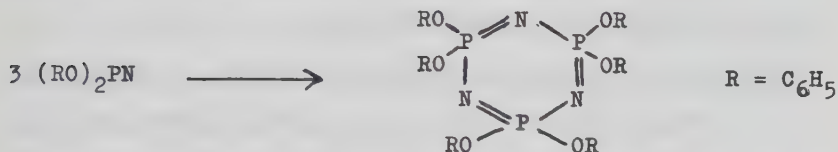
Versuche, die Reaktion in siedendem Tetrachloräthan durchzuführen, gelangen auch bei mehrstündigem Erhitzen nicht. Ebenso führte Pyridin als Lösungsmittel, das gleichzeitig HCl - abspaltend wirken sollte, nicht zum Ziel. In beiden Fällen wurde der größte Teil des eingesetzten $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2$ unverändert zurückgewonnen.

Dagegen entwickelte sich beim Erhitzen der Reaktanden ohne Lösungsmittel auf $150 - 160^\circ$ im Wasserstrahlvakuum lebhaft HCl. Beim Umsatz von 0.2 Mol $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2$ und 1 Mol $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ dauerte die Reaktion 6 - 8 h. Danach wurde das überschüssige Säurechlorid im Hochvakuum abdestilliert und der ölige Rückstand in Methanol aufgenommen. Im Laufe mehrerer Tage schieden sich aus der Lösung farblose Kristalle ab, deren Eigenschaften aber nicht dem erhofften Imid entsprachen. Beim Erhitzen mit verd. Säuren und Laugen trat keine Hydrolyse ein. Heiße, konz. NaOH löst nicht und spaltet kein NH_3 ab. Aus einer Lösung in konz. SO_4H_2 wurde die Substanz beim Verdünnen unverändert wieder abgeschieden.

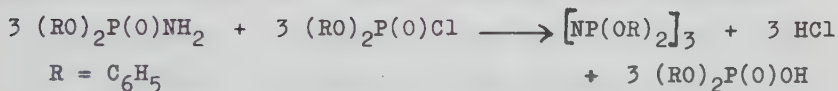
Die Reaktion wurde durchsichtiger, als es gelang, aus dem erhaltenen Öl noch Diphenylphosphorsäure zu isolieren. Dies deutet auf eine H_2O - Abspaltung aus $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2$ und anschließende Verseifung von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$:



Weiterhin ergaben kryoskopische Bestimmungen ein Molekulargewicht von rund 700, so daß durch Trimerisation aus dem Diphenoxyl - phosphornitril ein Hexaphenylester (MG = 694) entstanden ist:



Der Gesamtumsatz entspricht somit der Gleichung



Eine Bestätigung des Reaktionsverlaufs durch Verwendung anderer H_2O - abspaltender Mittel wie P_2O_5 oder $ZnCl_2$ statt des Säurechlorids gelang nicht. Beim Molverhältnis $(C_6H_5O)_2P(O)Cl : (C_6H_5O)_2P(O)NH_2 = 1 : 1$ statt $5 : 1$ sank die Esterausbeute auf 10 - 20 %. Offenbar laufen noch Nebenreaktionen ab. Auch Steigerung der Reaktionstemperatur über 170° ist von Nachteil, da sich dann NH_4Cl (etwa 2 g) bildet, das nur durch Selbstkondensation des Amids unter NH_3 - Austritt entstehen kann.

Von der unbekannten, trimeren Phosphornitrilsäure sind bisher der Methyl-, Äthyl- und Butylester beschrieben. 1955 veröffentlichten RÄTZ und HESS (26) die Darstellung des Äthylesters :



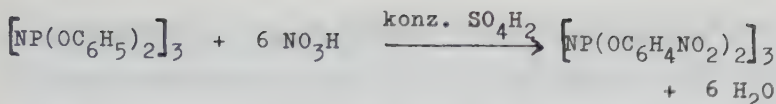
1949 stellte DISHON (27) aus $(\text{NPCl}_2)_3$ und Methanol bzw. n-Butanol in Gegenwart von Pyridin die entsprechenden Ester her; farblose, leicht zersetzliche und ebenso wie der Äthylester zu Polymerisation neigende Öle.

WISSEMAN (28) versuchte 1926, auch Arylester durch Reaktion von Phenol oder α -Naphthol mit Triphosphornitrilchlorid zu gewinnen. Er erhielt aber bei der Umsetzung mit Phenol nur ein grünes, noch chlorhaltiges Öl.

In den von BODE, BÜTOW und LIENAU (29) dargestellten Hexaphenylverbindungen des $(\text{NPCl}_2)_3$ sind die Cl - Atome durch C_6H_5 - Gruppen ersetzt. Es sind daher keine Ester der Triphosphornitrilsäure. Außer den drei aliphatischen Estern sind nur das Hexamid, Hexaanilid und N - substituierte Amide der Säure bekannt (30).

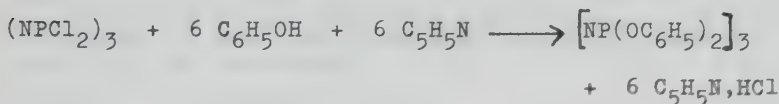
Eigene Versuche, den Hexaphenylester aus $(\text{NPCl}_2)_3$ und Phenolat darzustellen, blieben erfolglos. Nur etwa 30 % der theoretischen Menge NaCl wurden gebildet. Umsetzungen von Phenol mit $(\text{NPCl}_2)_3$ in wasserfreiem Pyridin ergaben lange Zeit nur ölige Produkte, obwohl über 90 % des zu erwartenden Pyridinium - chlorids isoliert wurden. Anscheinend wird die Kristallisation der Verbindung durch nur teilweise veresterte, noch chlorhaltige Produkte verhindert.

Doch konnten die erhaltenen Öle mit Nitriersäure in eine Nitroverbindung überführt werden :



Die elfenbeinfarbene Substanz (Zers. 195 - 240°) wurde in gleicher Zusammensetzung auch durch Nitrierung der kristallinen, aus Amid und Chlorid erhaltenen Verbindung gewonnen.

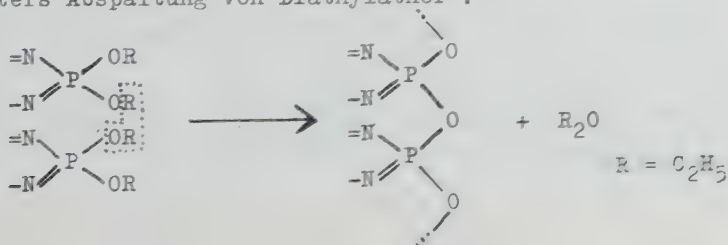
Schließlich lieferte auch, bei Anwendung eines großen Phenolüberschusses, die Umsetzung



den noch unbekannten Hexaphenylester als kristalline Verbindung (Ausbeute ca. 30 %). Schmelzpunkt (113°) und Zusammensetzung der auf beiden Wegen erhaltenen Verbindung stimmten überein.

Sie ist nicht in H₂O, schwer in Methanol und kaltem Äthanol, hingegen in Benzol, Äther, Chloroform und Pyridin leicht löslich. Zum Umkristallisieren eignet sich Äthanol. Bemerkenswert ist ihre große Beständigkeit gegenüber Säuren und Laugen im Gegensatz zu den entsprechenden Alkylestern (26,27).

RÄTZ und HESS (26) beobachteten beim Erhitzen des Hexa-äthylesters Abspaltung von Diäthyläther :



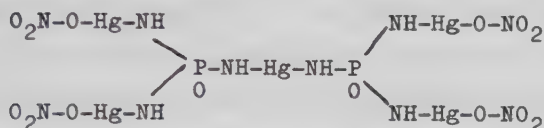
Eine analoge Reaktion unter Bildung von Diphenyläther aus dem Hexa - phenylester wurde nicht wahrgenommen. Bei 3 stündigem, trockenem Erhitzen auf 240° trat keine Veränderung ein. Steigerung der Temperatur auf 350° bewirkte im Laufe einer Stunde leichte Zersetzung unter Braunfärbung und Phenolabspaltung, doch wurden 60 % der unveränderten Substanz wiedergewonnen.

Versuche, die Estergruppen durch Na vom P-N-Ring abzuspalten, mißlangen. In Toluol gelöst, reagierte der Ester weder beim Schütteln mit Natriumamalgam noch mit Natriumpulver.

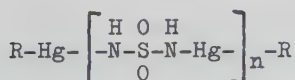
In konz. SO_4H_2 löst sich der Ester beim Erwärmen unverändert auf. Erst über 130° färbt sich die Lösung braun, schließlich tritt Verkohlung ein.

Die Nitrierung führt mit über 90 % Ausbeute zum $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]_3$. Die mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschene Verbindung ist fast farblos, nicht in Wasser, Alkohol und Benzol, in Aceton wenig, in Pyridin und Nitromethan mäßig löslich. Sie erweicht beim trockenen Erhitzen ab 190° allmählich zu einer gelben Schmelze, die sich schließlich explosionsartig völlig zersetzt.

Quecksilber - Derivate von Phosphorsäureamiden sind kaum bekannt. KLEMENT und KOCH (31) geben an, daß beim Vermischen wäßriger Lösungen von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ ein weißer, flockiger Niederschlag ausfällt, der folgende Struktur habe :



Wir schüttelten hingegen $\text{C}_6\text{H}_5\text{OP}(\text{O})(\text{NH}_2)_2$ mit frisch bereitetem HgO . Da keine Reaktion eintrat, setzten wir das Diamid mit $\text{Hg}(\text{II})$ -chlorid und -nitrat um. Die farblosen, gelben oder hellbraunen, amorphen Fällungen enthielten 58 - 80 % Hg, je nach Darstellung, verwandtem Hg - Salz und Molverhältnis. Es wird sich um Substanzen ähnlicher Kettenstruktur handeln, wie sie BRODERSEN, STUMPP und KRAUSS (32) bei Merkurierung von Sulfamid mit $\text{Hg}(\text{ac})_2$ erhalten haben :

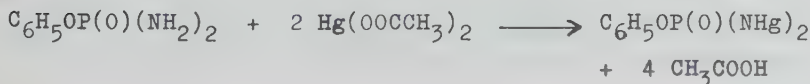


$\text{R} = -\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ bzw.

$-\text{OCOCH}_3$. $n = 1, 2, \dots$

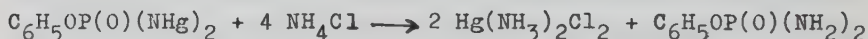
Die Zusammensetzung ist ebenfalls abhängig von den Darstellungsbedingungen. Auchverläuft die Merkurierung häufig unvollständig, weil teilweise merkurierete Produkte ausfallen.

Die von uns geprüfte Umsetzung



ergab immer eine farblose, amorphe Fällung, deren Hg-Gehalt auch nach tagelangem Trocknen bei 110° im Hochvakuum noch um 3 % zu tief lag (67.2 statt 70.5 %).

Die Substanz ist unlöslich in H₂O und organischen Solventien. Gegen verd. Laugen ist sie auch in der Siedehitze beständig; verd. Säuren lösen schon in der Kälte, konz. NH₄Cl - Lösung in der Siedehitze. Beim Abkühlen und Zugabe von konz., wäbrigem NH₃ entsteht ein kristalliner Niederschlag, der als schmelzbares Präzipitat identifiziert werden konnte :



Der Wasserstoff der Amidogruppe vom Diphenylphosphorsäure-amid ist mit Hg(ac)₂ in methanolischer Lösung leicht zu ersetzen :

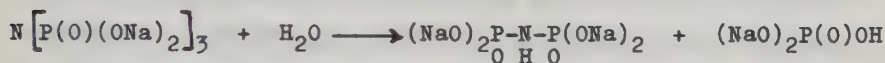


(C₆H₅O)₂P(O)NHg ist farblos, kristallin und in Wasser, Alkohol, Aceton und Pyridin unlöslich. Es wird von verd. Lauge weder bei Raumtemperatur noch beim Erhitzen angegriffen, aber durch heiße 2n HCl unter Abscheidung von Diphenylphosphorsäure zersetzt. Konz. NH₄Cl - Lösung bewirkt auch bei längerem Erhitzen nur geringe Auflösung.

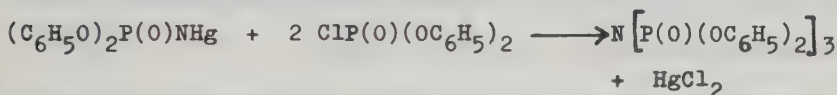
Das Na - Salz der unbekannten Nitrido - triphosphorsäure erhielten KLEMENT und BIBERACHER (23) durch 7-tägiges Erhitzen von hochgereinigtem, völlig wasserfreiem Na - monoamidophosphat im Hochvakuum auf 450°:



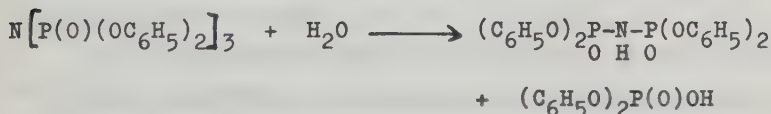
Nähere Angaben über Ausbeute und Eigenschaften fehlen; doch wird es schon von eiskaltem Wasser sofort hydrolysiert. Dabei wurden Imido - diphosphat und Monophosphat papierchromatographisch nachgewiesen :



Wir setzten $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P(O)NHg}$ ohne Solvens bei 100 - 120° mit $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P(O)Cl}$ um. Dabei sollte der Hexaphenylester der Nitrido - triphosphorsäure entstehen :



und aus ihm durch Hydrolyse Imido - diphosphorsäure - tetraphenylester :



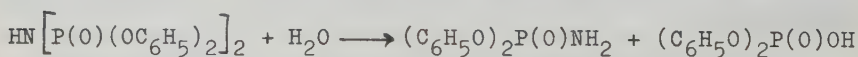
Trotz zahlreicher Versuche gelang die Isolierung der Nitrido - Verbindung bislang nicht. Dagegen ist das Hydrolysenprodukt, Diphenylphosphorsäure - imid, mit 30 % Ausbeute zu erhalten. Dazu wird das entstandene farblose Öl in feuchtem Äther gelöst und mit Petroläther versetzt. Nach längerem Stehen kristallisiert Diphenylphosphorsäure - imid in farb-

losen, sechseckigen Kristallen (Smp. 112.5°) aus. In einem besonderen Versuch wurden die Nebenprodukte, HgCl_2 (69 % d. Th.) und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (74 % d. Th.), erfaßt.

Diphenylphosphorsäure - imid ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Benzol und anderen organischen Solventien und läßt sich am besten aus Äther oder Benzol unter Zusatz von Petroläther umkristallisieren. Wäßrig - alkoholische Lösungen reagieren sauer und lassen sich genau mit 0.1n NaOH gegen Methylrot titrieren.

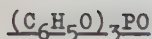
Mit Schwermetallkationen gibt die Lösung meist farblose Fällungen, auch mit Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} und Co^{2+} , wodurch die Unterscheidung des Imids von der Diphenylphosphorsäure selbst leicht möglich ist.

Weitere Hydrolyse des Imids führt zu Monoamido - diphenylphosphat und Diphenylphosphorsäure :



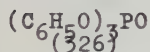
Aus einer mit H_2O gesättigten, ätherischen Lösung des Imids wurde nach mehrtägigem Stehen das Amid (Smp. 149°) isoliert, die Säure durch Fällung mit Fe^{3+} nachgewiesen.

V e r s u c h s t e i l

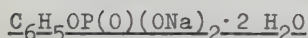


Das für die Verseifungen verwendete Triphenylphosphat stellte uns dankenswerter Weise die Firma Bayer / Leverkusen kostenlos zur Verfügung. Für die analytischen Versuche wurde das Handelsprodukt (Smp. 48 - 49°) einmal aus Methanol umkristallisiert, sonst ungereinigt verwendet. Die umkristallisierte Substanz schmilzt bei 49.5°.

67.0 , 49.0 mg Sbst.: 23.95, 17.95 ml 0.2n NaOH -

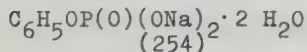


Ber. P 9.5
Gef. " 9.6, 9.8



Das Präparat wurde von E. Merck / Darmstadt (p.A., zur Phosphatasebestimmung in Milch) bezogen.

42.7, 46.6 mg Sbst.: 19.91, 21.73 ml 0.2n NaOH -



Ber. P 12.2
Gef. " 12.6, 12.6

$(C_6H_5O)_2P(O)Cl$

In einem 2-l-Kolben werden 750 g (4.9 Mol) frisch destilliertes $OPCl_3$ mit 945 g (10 Mol) wasserfreiem Phenol und 2 g $AlCl_3$ unter Rückfluß im Ölbad auf 140° erhitzt. Allmählich steigert man die Temperatur des Ölbadess bis 250° . Nach 10 - 12 h, wenn kein HCl mehr entweicht, ist die Reaktion beendet. Das entstandene Gemisch aus $(C_6H_5O)_2P(O)Cl$, $C_6H_5OP(O)Cl_2$ und $(C_6H_5O)_3PO$ wird durch fraktionierte Destillation unter 0.1 Torr getrennt; Kp. $(C_6H_5O)_2P(O)Cl$ von $144 - 148^\circ$.

Ausbeute : 880 - 890 g (67 - 68 % d. Th.)

211.5, 240.3 mg Sbst.: 7.90, 9.08 ml 0.1n $AgNO_3$ -

$(C_6H_5O)_2P(O)Cl$
(269)

Ber. Cl 13.2
Gef. " 13.3, 13.4

Der im Vorlauf enthaltene Mono-phenylester (Kp.₁₆ 128°) kann durch eine zweite Destillation ebenfalls rein erhalten werden.

$C_6H_5OP(O)Cl_2$

94 g (1 Mol) Phenol werden mit 460 g (3 Mol) $OPCl_3$ unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis nach etwa 10 - 12 h die HCl - Entwicklung beendet ist. Danach wird unter Normaldruck das überschüssige $OPCl_3$ und anschließend der Dichlorphosphorsäureester an der Wasserstrahlpumpe abdestilliert.

Kp. $127 - 129^\circ$ bei 16 Torr

Ausbeute : 165 g (78 % d. Th.)

125.4, 149.1 mg Sbst.: 12.03, 14.26 ml 0.1n $AgNO_3$ -

$C_6H_5OP(O)Cl_2$
(211)

Ber. Cl 33.6
Gef. " 34.0, 33.9

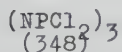


Es wurde nach einer etwas abgeänderten Vorschrift von SCHENCK und RÖMER (33) gewonnen.

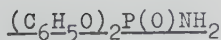
In 1 Liter Tetrachloräthan werden 400 g PCl₅ (1.92 Mol) mit 120 - 130 g feingepulvertem, trockenen NH₄Cl (2.25 - 2.43 Mol) unter Rückfluß 20 h auf 130 - 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung durch eine Glasfilternutsche vom unverbrauchten NH₄Cl abfiltriert. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel auf dem Wasserbad bei 50° und 11 Torr so weit wie möglich ab. Der nach einigen Stunden aus dem Rückstand gebildete Kristallbrei wird abgesaugt und das ölige Filtrat mit Petroläther (Kp. 50 + 70°) extrahiert. Die nach dem Verdampfen des Petroläthers zurückbleibenden Kristalle werden mit der Hauptfraktion vereinigt, einmal aus möglichst wenig Benzol umkristallisiert, getrocknet und bei 14 Torr im Säbelkolben fraktioniert. Die bei 125 - 128° übergehende Fraktion wird nochmals aus wenig Benzol umkristallisiert.

Ausbeute : 60 - 70 g (27 - 31 % bez. auf PCl₅)

154.0, 124.6 mg Sbst.: 26.53, 21.48 ml 0.1n AgNO₃ -



Ber. Cl 61.2
Gef. " 61.0, 61.1



In einen Liter - Dreihalskolben werden 50 ml wasserfreies CH₂Cl₂ gegeben und dazu etwa 300 ml trockenes NH₃ kondensiert.

Unter kräftigem Rühren läßt man im Laufe von 30 min eine Lösung von 135 g (0.5 Mol) $(C_6H_5O)_2P(O)Cl$ in 100 ml CH_2Cl_2 zutropfen. Nach Abdunsten des NH_3 und Verdampfen des CH_2Cl_2 auf siedendem Wasserbad wird der Rückstand mit 0.5 l Wasser aus dem Kolben gespült, abgesaugt und mit Wasser Cl^- - frei gewaschen. Die Substanz wird über konz. H_2SO_4 im Vakuumexsikkator getrocknet und kann zur besonderen Reinigung einmal aus 750 ml Äthanol umkristallisiert werden. Smp. 149° .

Ausbeute : 122 g (98 % d. Th.)

193.6 mg Sbst.: 7.72 ml 0.1n SO_4H_2 -

$(C_6H_5O)_2P(O)NH_2$	Ber. N 5.6
(249)	Gef. " 5.6

$C_6H_5OP(O)(NH_2)_2$

In einen Liter - Dreihalskolben werden 100 ml wasserfreies CH_2Cl_2 gegeben und dazu etwa 300 ml trockenes NH_3 kondensiert. Im Laufe 1 h läßt man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 106 g (0.5 Mol) $C_6H_5OP(O)Cl_2$ in 100 ml CH_2Cl_2 zutropfen. Nach Verdunsten des NH_3 und Abdampfen des CH_2Cl_2 wird der Rückstand mit 200 ml Wasser verrührt, abgesaugt und aus 600 ml Wasser umkristallisiert.

Ausbeute : 74 g (86 % d. Th.)

108.9 mg Sbst.: 12.73 ml 0.1n SO_4H_2 -

$C_6H_5OP(O)(NH_2)_2$	Ber. N 16.3
(172)	Gef. " 16.4

Analysenmethoden

P - Bestimmung

Um die organischen Bestandteile zu zerstören, erhitzt man die Einwaage mit konz. Schwefelsäure, dann mit konz. Salpetersäure. Das entstandene Orthophosphat wird in Anlehnung an eine Vorschrift von JONES (34) als Ammonium - molybdatophosphat gefällt und abfiltriert, der Niederschlag in überschüssiger 0.2n Lauge gelöst und mit 0.2n Schwefelsäure zurücktitriert.

Aufschluß :

Etwa 50 - 70 mg Einwaage werden in einem weithalsigen 200 ml - Erlenmeyer mit 3 ml konz. SO_4H_2 etwa 5 min erhitzt, bis sich der Kolbeninhalt schwarz-braun färbt. Nach dem Abkühlen setzt man 5 ml konz. NO_3H zu und erhitzt bis zur völligen Verflüchtigung der nitrosen Gase. Dann wird die Lösung mit 80 ml H_2O verdünnt und unter Verwendung von Siedestäbchen bei bedecktem Kolben noch 20 min gekocht.

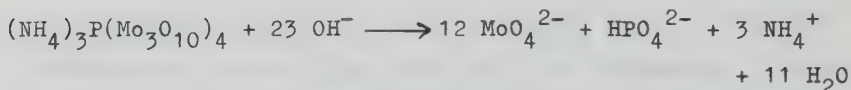
Fällung :

Die abgekühlte Lösung wird bis zur Rötung von Phenolphthalein mit konz., wäßrigem NH_3 (etwa 8 ml) versetzt, dann mit 10 ml 2n NO_3H wieder angesäuert und der Kolben in ein Wasserbad von 35° gestellt. Man wartet einige Minuten bis zum Temperaturengleich, gibt 50 ml der Reagenzlösung (s.u.) in einem Guß unter Umschwenken zu, entfernt dann nach 15 min den

Kolben aus dem Wasserbad und läßt die Fällung mindestens noch eine Stunde bei Raumtemperatur stehen.

Titration :

Die klare Lösung wird durch einen A 1 - Filtertiegel vom Niederschlag dekantiert, dieser mit 60 ml einer auf etwa 10° abgekühlten, 1proz. KNO₃ - Lösung in den Tiegel gespült, mit 20 ml 1proz. Nitratlösung nachgewaschen und samt Tiegel in den Fällungskolben zurückgegeben. Man löst den Niederschlag in 40 ml 0.2n NaOH auf, verdünnt mit H₂O und titriert nach Zusatz von 4 Tropfen Phenolphthalein sofort mit 0.2n SO₄H₂ bis zur völligen Entfärbung den Laugen - Überschuß zurück:



1 mmol P $\hat{=}$ 23 mmol NaOH; 1 ml 0.2n NaOH $\hat{=}$ 0.2694 mg P.

Bereitung der Reagenzlösung (nach IWANTSCHIEFF (35)):

In 80 ml heißem Wasser werden 30 g reines, gepulvertes (NH₄)₆Mo₇O_{24,4} H₂O (Handelspräparat) gelöst, mit einer Lösung von 80 g NH₄NO₃ in 80 ml Wasser versetzt und das Gemisch in dünnem Strahl, unter ständigem Schwenken, in 200 ml halbkonz. NO₃H eingegossen. Man ergänzt mit Wasser auf 400 ml, läßt über Nacht stehen und filtriert durch einen A 1 - Tiegel.

Probe - Bestimmungen :

Vorgegeben wurden jeweils 20 ml einer PO_4H_3 - Lösung mit einem Gehalt von 5.22 mg P (Fixanal von Riedel-de Haën).

Tabelle 2

Nr.	Fällungstemp. °C	Verbr. 0.2n NaOH ml	Gef. P mg
1	40	19.63	5.29
2	40	19.67	5.30
3	40	19.67	5.30
4	40	19.60	5.28
5	20	18.82	5.07
6	20	19.00	5.12
7	20	18.41	4.96
8	20	18.15	4.89
9	30 - 35	19.22	5.18
10	30 - 35	19.21	5.17
11	30 - 35	19.37	5.22
12	30 - 37	19.34	5.21

N - Bestimmung

Die Einwaage wurde jeweils mit 5 ml 80proz. SO_4H_2 im Ölbad 2 h auf 200° erhitzt, dann eine NH_3 - Bestimmung in der Apparatur nach PREGL angeschlossen.

Cl - Gehalt

Zur Hydrolyse wurden die Chlor-phosphorsäure-phenylester mit 20 ml 2n NaOH bis zur völligen Lösung unter Rückfluß zum Sieden erhitzt bzw. Phosphornitrilochlorid mit 40 ml alkoholischer KOH einige Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen.

Dann wurden die Hydrolysate mit verd. NO_3H angesäuert und Cl^- nach VOLHARD titriert.

Der Phenol - Gehalt einer wäßrigen Lösung wurde nach KOPPESCHAR (36) mit $0.1\text{n KBrO}_3/\text{KBr}$ ermittelt, dabei die in E. Merck " Prüfung der Reagenzien auf Reinheit " (1939) S. 493 gegebene Vorschrift benutzt.

$1 \text{ ml } 0.1\text{n KBrO}_3/\text{KBr} = 1.5683 \text{ mg Phenol.}$

Dem in der Vorschrift angegebenen Faktor von 1.5675 mg Phenol liegt 94.0 als Molekulargewicht von Phenol zugrunde; der richtige Wert ist 94.1.

Die C-H-Bestimmungen wurden im hiesigen Institut für Organische Chemie von Herrn Zangl durchgeführt.

Fe - Bestimmung in $\text{Fe}[\text{OP}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_3$

Die Substanz wird wie bei der P - Bestimmung zerstört, Fe mit NH_3 gefällt, der Niederschlag mit verd. NH_3 gut ausgewaschen und in HCl wieder gelöst. In dieser Lösung wird Fe nach REINHARDT - ZIMMERMANN mit 0.1n MnO_4^- titriert.

Hg - Gehalt

Die $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{N Hg}$ - bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OP}(\text{O})(\text{NHg})_2$ - Einwaage wird mit 70 ml verd. HCl (50 ml H_2O + 20 ml konz. HCl) 20 min zum Sieden erhitzt, die Lösung auf 150 ml verdünnt, abermals erhitzt und vorsichtig mit 2 - 3 Spatelspitzen Thioacetamid versetzt. Nach etwa 5 min läßt man abkühlen, 1 h bei

Raumtemperatur stehen, saugt das ausgefallene HgS durch einen A 2 - Filtertiegel ab, wäscht mit 80 ml heißem H_2O , dann 20 ml CH_3OH und trocknet 1 h bei 110° .

Ca - Gehalt

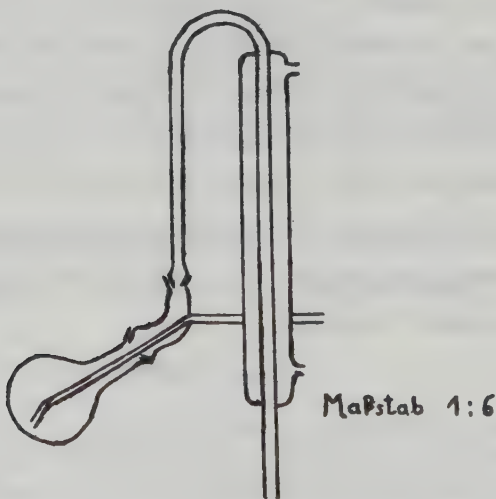
Dazu wurde nach BRUNK (37) aus saurer Lösung unter Zusatz von Methanol das gesamte Ca als CaSO_4 gefällt. Die Methode wurde in einigen Probebestimmungen auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Dabei erfolgte die Fällung des CaSO_4 in Gegenwart einer dem Ca äquivalenten Menge Diphenylphosphat. Die gefundenen Werte schwankten bei einer Vorgabe von 40 mg Ca (als CaCl_2) zwischen 39.4 und 40.0 mg. Der geringe Fehler macht sich bei dem verhältnismäßig niedrigen Ca - Gehalt der zu analysierenden Verbindung kaum bemerkbar.

Vorschrift :

Die Einwaage wird so gewählt, daß etwa 50 - 70 mg Ca vorliegen, dann in 20 ml H_2O suspendiert und mit einigen Tropfen konz. HCl in Lösung gebracht. Darauf setzt man 2 ml verd. SO_4H_2 (1 : 3) zu und läßt langsam - in etwa 30 min - 50 ml Methanol, das noch 0.5 ml obiger SO_4H_2 enthält, in die Lösung tropfen, wobei der Kolben immer wieder in einem siedenden Wasserbad erwärmt wird. Durch Zugabe von weiteren 50 ml Methanol wird die Fällung vervollständigt. Man läßt über Nacht stehen, saugt den Niederschlag durch einen gewogenen A 1 - Tiegel ab und wäscht mit wenig Methanol nach. Der Tiegel mit CaSO_4 wird 1 h bei $500 - 600^\circ$ geglüht.

Hydrolyse von Phenylphosphaten

Zur analytischen Erfassung der Phenylgruppen in Phenylphosphaten wurden Vorversuche angestellt. Sie sollten über den Verlauf der alkalischen Hydrolyse von Triphenylphosphat in Abhängigkeit von Zeit und Laugenkonzentration Aufschluß geben.



Immer wurde das durch Hydrolyse abgespaltene freie Phenol mittels obiger Apparatur aus der Lösung durch Wasserdampf entfernt und im Destillat maßanalytisch mit $0.1n \text{ KBrO}_3/\text{KBr}$ bestimmt.

Es wurden in 30 min jeweils 230 - 240 ml Flüssigkeit im Wasserdampfstrom abdestilliert, dann im Meßkolben auf 250 ml aufgefüllt und ein aliquoter Teil zur Phenol - Bestimmung entnommen.

Zur Prüfung von Apparatur und Verfahren (Einfluß bestimmter Zusätze) wurden die folgenden Bestimmungen durchgeführt:

Tabelle 3

Nr.	Gegeben Phenol mg	Zusatz	Verbrauch 0.1n KBrO_3/KBr ml	Gefunden Phenol mg
1	144.0	-	91.8	144.0
2	152.5	-	97.6	153.0
3	175.0	-	111.3	174.5
4	152.5	CaCO_3 1g	97.6	153.0
5	175.0	NaAc 1g	110.7	173.5
6	175.0	NaAc 2g	111.3	174.5
7	175.0	NaAc 10g	111.3	174.5
8	175.0	CH_3OH 20 ³ ml	110.4	173.0
9	155.0	SO_4H_2 10 ⁴ ml	98.8	155.0

Die Ergebnisse zeigen, daß sich freies Phenol in den angegebenen Mengen aus leicht alkalischem und auch saurem Medium quantitativ überdestillieren läßt. Hingegen verflüchtigte es sich aus einer Phenolatlösung mit Wasserdampf nur zur Hälfte. Im Destillat fanden sich bei einem solchen Versuch nur 54 % des eingesetzten Phenols; bei Verdoppelung der Laugenmenge sank der Wert sogar auf 30 %.

Zur Bestimmung des C-H-Gehaltes der Phenylphosphate wurde versucht, durch Wasserdampfdestillation in stark saurem Medium die Verbindungen quantitativ zu hydrolysieren und das abgespaltene Phenol im Destillat maßanalytisch zu ermitteln. Die Einwaage wurde in den Destillationskolben gebracht, mit 10 ml halbkonz. Säure versetzt und sofort 30 min destilliert. Die Vorlage wurde zur Vermeidung von Phenolverlusten mit etwas 2n NaOH beschickt.

Tabelle 4

Nr.	Verbindung	mg	Zuges. Säure	Gefunden Phenol mg	% der Theorie
1 } 2 }	$(C_6H_5O)_3PO$	680 326	- HCl	- 2.0	- 0.7
3 } 4 }	$Ca[OP(O)(OC_6H_5)_2]_2$	538 538	HCl SO_4H_2	6.0 7.0	1.6 1.9
5 } 6 }	$C_6H_5OP(O)(ONa)_2$.2 H_2O	254 254	HCl SO_4H_2	8.5 12.0	9.0 13.0

Die Werte zeigen, daß die stark saure Hydrolyse der Phenylphosphate bei der Wasserdampfdestillation nur zum geringen Teil eintritt.

Eigenartigerweise geht die Hydrolyse bei Zusatz verdünnter Säuren schneller vonstatten. Bei Destillation von $C_6H_5OP(O)(ONa)_2$ in essigsaurer Lösung wurden in 1 h 50 %, in 0.1n SO_4H_2 und 30 min Destillationsdauer 36 % Phenol abgespal-

ten. Da aber auch so keine quantitative Hydrolyse erfolgt, wurde diese Erscheinung nicht weiter untersucht.

Aus den nachfolgenden Versuchen ist ersichtlich, daß auch die quantitative alkalische Hydrolyse von Monophenylphosphat nicht in kurzer Zeit verläuft. Es wurde im siedenden Wasserbad gearbeitet. Nach der Hydrolyse wurde die gesamte Flüssigkeit, in Versuch 1 nur ein aliquoter Teil, mit Essigsäure neutralisiert und der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Tabelle 5

$C_6H_5OP(O)(ONa)_2$.2aq g	H ₂ O ml	MeOH g	Zeit h	Gef. Phenol mg	% d. abspaltb. Menge Phenol
2.54	100	8(NaOH)	2	48	5
0.185	10	8	1	35	51
0.164	10	20 } (KOH)	2	49	81

Da es also in kurzer Zeit nicht gelingt, in saurem oder alkalischem Milieu die Phenylgruppen quantitativ abzuspalten, mußte der C-H-Gehalt der Phenylphosphate durch die übliche Verbrennung ermittelt werden.

Zur Ermittlung geeigneter Bedingungen für die stufenweise alkalische Hydrolyse von Triphenylphosphat wurde bei 80 - 85° in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben gearbeitet.

Um eine homogene Lösung zu erzielen, wurden immer 50 ml Methanol zugesetzt. Um während der Destillation weitere Hydrolyse möglichst zu vermeiden, wurden nach Neutralisation der Versuchslösung mit Essigsäure noch 1 - 2 g CaCO_3 zugesetzt, wodurch die Lösung schwach alkalisch gehalten wird und ihr pH-Wert während der Destillation konstant bleibt.

Ein Versuch ergab, daß bei Wasserdampfdestillation von $\text{C}_6\text{H}_5\text{OP}(\text{O})(\text{ONa})_2$ in Gegenwart von CaCO_3 im Laufe von 30 min nur 0.6 % Phenol abgespalten werden, während ohne CaCO_3 -Zusatz 15 % des abspaltbaren Phenols im Destillat gefunden wurden.

Tabelle 6

Nr.	TPP g	Lauge ml	Konz.	Molverh. TPP/Lauge	Zeit h	Gef. g Phenol	% d. abspaltbaren Phenols
1	1.63	100	2n	1 : 40	4	0.745	53
2	3.26	100	5n	1 : 50	2	1.585	56
3	3.26	100	5n	1 : 50	4	1.625	58
4	6.52	100	10n	1 : 50	2	4.560	81
5	3.26	100	2n	1 : 20	2	1.245	44

Versuch 1 - 4 mit NaOH, Versuch 5 mit KOH angestellt.

$\text{TPP} = (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$

Die Ergebnisse zeigen, daß eine von drei vorhandenen Phenylgruppen durch alkalische Hydrolyse offenbar leicht abgespalten wird, während dies bei der dritten Phenylgruppe erst bei hohen Laugenkonzentrationen merklich einsetzt.

In einer besonderen Reihe wurde die Hydrolysengeschwindigkeit beim Triphenylphosphat mittels stündlich aus der Lösung entnommener Proben verfolgt. Bei der Berechnung der abgespaltenen % Phenol wurde die in der entnommenen Probe gefundene Menge Phenol stets auf das volle Ausgangsvolumen bezogen. Die geringen Volumänderungen durch die Probeentnahmen wurden durch die gleichzeitige Entnahme unveränderten Ausgangsmaterials als etwa ausgeglichen betrachtet.

Ansatz : 3.26 g (0.01 Mol) Triphenylphosphat
 250 ml 2n NaOH + 130 ml CH_3OH = 380 ml Gesamtvolum
 Molverh. TPP : NaOH = 1 : 50; Temp. 80 - 85°
 Volumen einer Probe : 10 ml

Tabelle 7

Nr.	Verseifg. Zeit h	Verbrauch 0.1n KBrO_3/KBr ml	Abgespalt. Phenol in mg	% d. abspaltbaren Menge Phenol
1	1.5	22.5	35.3	48
2	2.5	24.9	39.0	52
3	4.5	26.1	41.0	55
4	6.5	26.8	42.0	57
5	8.5	27.4	43.0	58

Ohne weiteres ist zu ersehen, daß eine Phenylgruppe verhältnismäßig rasch, die zweite nur sehr langsam als $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ abgespalten wird.

Darstellung von $(C_6H_5O)_2P(O)ONa$ und $(C_6H_5O)_2P(O)OK$

32.6 g (0.1 Mol) $(C_6H_5O)_3PO$ werden in einer geräumigen Porzellanschale auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei der Ester schmilzt, und im Laufe von 5 min mit etwa einem Drittel der insgesamt nötigen, ungefähr 8n Lauge (4 g NaOH bzw. 5.6 g KOH in 12.5 ml H_2O) verrührt, bis das Ganze plötzlich stark aufsieдет. Darauf wird der Rest der Lauge zugefügt und in 2 - 3 h die Lösung bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Am Ende der Reaktion soll eine in Wasser aufgenommene Probe annähernd neutral reagieren. Der sirupöse Rückstand wird nach dem Abkühlen zweimal mit je 150 ml Äther vermischt, durch eine Glasfritte abgesaugt und mit etwa 100 ml Äther gewaschen, bis im Filtrat mit $FeCl_3$ kein Phenol mehr nachzuweisen ist. Dann wird die Substanz im Wasserstrahlvakuum vom Äther befreit und später über P_2O_5 im Vakuum 24 h scharf getrocknet.

Rohausbeute : 25 - 26.5 g $(C_6H_5O)_2P(O)ONa$; (92 - 98 % d.Th.)
24 - 26 g $(C_6H_5O)_2P(O)OK$; (84 - 90 % d.Th.)

Zur Analyse wurden die Salze aus Methanol / Äther (1 : 1) umkristallisiert. Das Na - Salz kann auch aus H_2O ohne großen Verlust umkristallisiert werden, nur muß das entstehende Hydrat wieder im Vakuum über P_2O_5 vom Kristallwasser befreit werden.

Wäßrige Lösungen der Salze reagieren neutral. Sie lösen sich gut in Wasser und Alkohol, in anderen organischen Solventien nicht. Die wasserfreien Verbindungen sind nicht hygroskopisch. Das Na - Salz schmilzt bei $375 - 380^\circ$ unter leichter Zersetzung, das K - Salz bei $281 - 282^\circ$.

4.587 mg Sbst.: 8.970 mg CO₂, 1.659 mg H₂O -

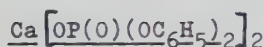
55.2, 52.0 mg Sbst.: 23.33, 21.97 ml 0.2n NaOH -

(C ₆ H ₅ O) ₂ P(O)ONa (272)	Ber. C 53.0 H 3.70 P 11.4
	Gef. " 53.4 " 4.05 " 11.4, 11.4

4.735 mg Sbst.: 8.671 mg CO₂, 1.541 mg H₂O -

47.7, 58.3 mg Sbst.: 18.76, 23.05 ml 0.2n NaOH -

(C ₆ H ₅ O) ₂ P(O)OK (288)	Ber. C 50.0 H 3.5 P 10.7
	Gef. " 50.0 " 3.6 " 10.6, 10.7



Das Ca - Salz der Diphenylphosphorsäure kann entweder durch Verseifung von Triphenylphosphat mit Ca(OH)₂ oder durch doppelte Umsetzung von Natriumdiphenylphosphat mit Calciumnitrat gewonnen werden. Das ist bequemer und führt auch zu besseren Ausbeuten, da das lange Auswaschen des Reaktionsprodukts wegfällt.

a) 32.6 g (0.1 Mol) (C₆H₅O)₃PO werden auf dem siedenden Wasserbad in einem mit Rührwerk versehenen Literkolben in 250 ml Methanol gelöst. Unter kräftigem Rühren wird langsam eine Suspension von 5.6 g (0.1 Mol) CaO in 300 ml H₂O zugegeben. Im Verlauf einer Stunde entsteht ein dicker Kristallbrei, der abgesaugt, mit H₂O neutral gewaschen und über P₂O₅ im Vakuumexsikkator getrocknet wird.

Ausbeute : 15 g (55 % d. Th.)

b) In eine Lösung von 27.5 g (ca. 0.1 Mol) $(C_6H_5O)_2P(O)ONa$ in 200 ml H_2O wird eine solche von 11.8 g (0.05 Mol) $Ca(NO_3)_2$, 4 H_2O in 150 ml H_2O unter kräftigem Umschwenken eingetropft. Die ausfallenden Kristalle werden abgesaugt, auf der Nutsche mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet.

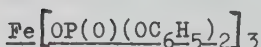
Ausbeute : 25 g (93 % d. Th.)

Die Verbindung schmilzt zwischen $380 - 385^\circ$ ohne Zersetzung, ist wenig in Wasser, kaum in Alkohol löslich und kristallisiert in feinen Nadeln.

73.4, 54.7 mg Sbst.: 31.47, 23.15 ml 0.2n NaOH -

680.3, 825.2 mg Sbst.: 171.1, 203.1 mg $CaSO_4$ -

$Ca[OP(O)(OC_6H_5)_2]_2$ (538)	Ber. P 11.5	Ca 7.4
	Gef. " 11.6, 11.4	" 7.4, 7.3



In eine Lösung von 2.7 g (0.01 Mol) $FeCl_3$, 6 H_2O in 100 ml 1n HCl läßt man eine Lösung von 8.5 g (ca. 0.03 Mol) $(C_6H_5O)_2P(O)ONa$ in 100 ml H_2O einfließen. Das flockig ausgeschiedene, schwach elfenbeinfarbene Salz wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat Cl^- -frei abläuft und 24 h im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute : 8 g (praktisch quantitativ)

4.041 mg Sbst.: 8.013 mg CO_2 , 1.391 mg H_2O -

50.2, 65.9 mg Sbst.: 22.02, 28.96 ml 0.2n NaOH -

627.6, 546.0 mg Sbst.: 7.99, 6.95 ml 0.1n $KMnO_4$ -

$Fe[OP(O)(OC_6H_5)_2]_3$ (803)	Ber. C 53.8	H 3.8
	Gef. " 54.1	" 3.9
	Ber. P 11.6	Fe 7.0
	Gef. " 11.8, 11.8	" 7.1, 7.1

Darstellung von $C_6H_5OP(O)(ONa)_2$ und $C_6H_5OP(O)(OK)_2$

32.6 g (0.1 Mol) $(C_6H_5O)_3PO$ werden in einer Porzellanschale im Luftbad geschmolzen und die Schmelze auf 100° erhitzt. Etwa ein Sechstel der insgesamt nötigen Lauge (16 g NaOH bzw. 22.4 g KOH in 50 ml H_2O) rührt man in die Schmelze ein und wartet bis zum Aufbrausen der Flüssigkeit. Darauf wird die restliche Laugenmenge zugesetzt. Die Lösung wird unter gelegentlichem Ersatz des verdampften Wassers 3 - 4 h gekocht. Schließlich dampft man zur Trockene ein und digeriert den krümeligen, pulverisierten Rückstand mit 100 ml heißem Methanol, wobei man größere Anteile mit einem Glasstab sorgfältig zerdrückt. Die farblosen Kristalle werden mittels Glasfritte abgesaugt, mit 50 ml absol. Methanol, dann Äther gewaschen und über P_2O_5 im HV bei 100° 6 - 8 h getrocknet.

Rohausbeute : 12 - 15 g $C_6H_5OP(O)(ONa)_2$; (55 - 69 % d. Th.)

18 - 20 g $C_6H_5OP(O)(OK)_2$; (72 - 80 % d. Th.)

Zur Analyse wurden die Salze aus CH_3OH/H_2O (4 : 1) unter Zugabe von Äther umkristallisiert und wieder getrocknet.

6.476 mg Sbst.: 7.746 mg CO_2 , 1.520 mg H_2O -

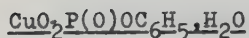
71.9, 37.6 mg Sbst.: 38.70, 20.22 ml 0.2n NaOH -

$C_6H_5OP(O)(ONa)_2$	Ber.	C 33.0	H 2.3	P 14.2
(218)	Gef.	" 32,7	" 2.6	" 14.5, 14.5

5.840 mg Sbst.: 6.176 mg CO_2 , 1.207 mg H_2O -

54.0, 59.9 mg Sbst.: 25.44, 27.80 ml 0.2n NaOH -

$C_6H_5OP(O)(OK)_2$	Ber.	C 28.8	H 2.0	P 12.4
(250)	Gef.	" 28.9	" 2.3	" 12.7, 12.5



In eine mit verd. Essigsäure neutralisierte Lösung von 2.6 g (ca. 0.01 Mol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OP(0)(ONa)}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 20 ml H_2O läßt man unter kräftigem Rühren die Lösung von 2.5 g (0.01 Mol) $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 20 ml H_2O einfließen. Der Niederschlag wird auf einer Glasfritte G 3 abgesaugt, mit Wasser sulfatfrei gewaschen und im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute : 2.2 g (87 % d. Th.)

Die türkisblaue Substanz zersetzt sich unter Braunfärbung zwischen 220 - 230° ohne zu schmelzen.

435.1, 308.5 mg Subst.: 17.10, 12.20 ml 0.1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -

55.5, 66.7 mg Subst.: 26.34, 31.60 ml 0.2n NaOH -

$\text{CuO}_2\text{P(0)OC}_6\text{H}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$	Ber.	Cu	25.1	P	12.2
(254)	Gef.	"	25.0, 25.1	"	12.7, 12.8

Bestimmungen von Fe als $\text{Fe}[\text{OP}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_3$

Für die Analysen wurde eine " Fixanal " FeCl_3 - Lösung, die 2 mg Fe / ml enthielt, verwandt. Ihr Gehalt wurde nochmals gravimetrisch und volumetrisch überprüft.

Man fällt die $\text{Fe}(\text{III})$ - Lösung mit $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{ONa}$ - Lösung in der Siedehitze. Bei Raumtemperatur erhält man sehr voluminöse, schlecht absitzende und daher kaum filtrierbare Niederschläge. Zu Beginn der Fällung soll die $\text{Fe}(\text{III})$ -Lösung stark salzsauer sein, wodurch der Niederschlag sich zusammenballt und gut filtrierbar wird. Doch ist zu hohe $[\text{HCl}]$ zu vermeiden, weil dann vermutlich freie Diphenylphosphorsäure mit ausgeschieden, vom $\text{Fe}(\text{III})$ - Salz eingeschlossen wird und nur schwer auszuwaschen ist.

Vorschrift :

In 20 ml der FeCl_3 - Lösung (40 mg Fe), die mit 2 - 3 ml konz. HCl versetzt wurde, läßt man in der Siedehitze unter fortwährendem Umschwenken 100 ml 2.5proz. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{ONa}$ - Lösung aus einer Bürette einfließen. Nach 2 - 3 h Stehen bei Raumtemperatur wird der Niederschlag durch einen A 2 - Filtertiegel oder Glasfritte G 4 abgesaugt, mit 60 ml Reagenzlösung, 20 ml Wasser, je 10 ml Äthanol und Äther gewaschen und 1 h bei 100° getrocknet.

$$1 \text{ mg Fe} \hat{=} 14.385 \text{ mg Fe}[\text{OP}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_3 \quad \text{oder}$$

$$1 \text{ mg Fe}[\text{OP}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_3 \hat{=} 0.0695 \text{ mg Fe}$$

Die Trennungen wurden mit 50 mg Fe unter Zusatz von $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ bzw. $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ und jeweils 4 ml konz. HCl durchgeführt.

Tabelle 7

Nr.	Auswaage mg $\text{Fe}[\text{OP}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_3$	mg Fe	Relativer Fehler %
1	573.4	39.86	- 0.4
2	573.9	39.90	- 0.3
3	574.2	39.92	- 0.2
4	577.0	40.11	+ 0.3
5	574.1	39.91	- 0.2
6	572.4	39.79	- 0.5
7	574.5	39.94	- 0.2
8	577.3	40.13	+ 0.3
9	576.8	40.10	+ 0.3
10	575.0	39.97	- 0.1
11	573.1	39.84	- 0.4
12	572.2	39.78	- 0.6
13	576.2	40.05	+ 0.1
14	572.6	39.81	- 0.5
15	572.6	39.81	- 0.5

Mittel - 0.2

Vorgegeben 57.0 mg Fe :

16	819.5	56.97	- 0.1
17	822.2	57.15	+ 0.2
18	819.2	56.95	- 0.1

Trennungen

Nr.	Auswaage mg $\text{Fe}[\text{OP}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_3$	mg Fe	Zusatz mg PO_4	Rel. Fehler %
1	719.0	50.0	125	-
2	715.1	49.8	250	- 0.4
3	721.7	50.2	250	+ 0.4
4	719.3	50.0	500	-
5	721.3	50.1	500	+ 0.2
6	720.3	50.1	mg Cr 25	+ 0.2
7	720.2	50.1	25	+ 0.2
8	721.8	50.2	50	+ 0.4
9	717.8	49.9	50	- 0.2
10	723.7	50.3	100	+ 0.6
11	726.2	50.5	100	+ 1.0
12	716.7	49.8	mg Ni 50	- 0.4
13	749.3	52.1	mg Mn 25	+ 4.2
14	741.2	51.5	25	+ 3.0
15	767.2	53.3	50	+ 6.6
16	764.6	53.2	50	+ 6.4
17	769.3	53.5	100	+ 7.0
18	766.5	53.3	100	+ 6.6

Die Ergebnisse zeigen, daß sich Fe^{3+} von PO_4^{3-} , Cr^{3+} in nicht zu großen Mengen und eventuell Ni^{2+} trennen läßt, dagegen nicht von Mn^{2+} .

$(C_6H_5O)_2P(O)OH$

27.2 g (0.1 Mol) $(C_6H_5O)_2P(O)ONa$ werden in 70 ml H_2O gelöst und mit 35 ml konz. HCl versetzt. Die entstehende Emulsion wird 3mal mit je 20 ml $CHCl_3$ durchgeschüttelt. Die Extrakte werden vereinigt, mit Na_2SO_4 getrocknet, etwas eingengt und mit Eis / Kochsalz gekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle filtrierte man ab. Aus der Mutterlauge kann eine zweite Fraktion (etwa 5 g) durch Zusatz von wenigen ml Petroläther gewonnen werden.

Ausbeute : 21 g (84 % d. Th.)

Zur Analyse wird die Säure aus wenig Chloroform umkristallisiert und 6 h bei $50 - 60^\circ$ im HV über P_2O_5 getrocknet. In H_2O ist die Säure mäßig, in allen organischen Solventien sehr gut löslich. Die H_2O -freie Verbindung schmilzt bei $67 - 68^\circ$, das aus wässriger Lösung in Blättchen auskristallisierende Dihydrat bei 50° .

4.494 mg Sbst.: 9.496 mg CO_2 , 1.891 mg H_2O -

44.1, 49.8 mg Sbst.: 19.96, 23.24 ml 0.2n $NaOH$ -

$(C_6H_5O)_2P(O)OH$
(250)

Ber.	C	57.6	H	4.4	P	12.4
Gef.	"	57.5	"	4.7	"	12.2, 12.6

$(C_6H_5O)_2P(O)NHg$

3 g (12 mmol) $(C_6H_5O)_2P(O)NH_2$ werden in 20 ml absol. Methanol gelöst und mit einer kalten, völlig klaren Lösung von 3.2 g (10 mmol) $(H_3C \cdot COO)_2Hg$ in 25 ml absol. Methanol versetzt. Man fügt nun 3 ml H_2O hinzu, erhitzt zum Sieden und läßt abkühlen. Nach 2 - 3 h wird das ausgefallene Kristallpulver abgesaugt, auf der Fritte mit je 40 ml Wasser und Methanol, schließlich 20 ml Äther gewaschen und 24 h im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute : 4 g (90 % d. Th.)

154.0, 201.2 mg Sbst.: 80.2, 103.8 mg HgS -

570.7, 528.6 mg Sbst.: 12.36, 11.38 ml 0.1n SO_4H_2 -

$(C_6H_5O)_2P(O)NHg$	Ber.	Hg 44.8	N 3.1
(448)	Gef.	" 44.9, 44.5	" 3.0, 3.0

$C_6H_5OP(O)(NHg)_2$

6.4 g (0.02 Mol) $(H_3C \cdot COO)_2Hg$ werden bei Raumtemperatur in 150 ml absol. Methanol gelöst. Es wird filtriert und unter starkem Rühren in die Lösung von 1.7 g (0.01 Mol) $C_6H_5OP(O)(NH_2)_2$ in 750 ml H_2O eingetropft. Man läßt den gebildeten, amorphen Niederschlag absitzen, dekantiert und wäscht 3 - 4mal mit je 300 ml Wasser durch Dekantieren aus. Vom letzten Waschwasser wird die Substanz abzentrifugiert, in 200 ml

absol. Methanol nochmals suspendiert, auf einer Filternutsche abgesaugt und im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute : 5 g (88 % d. Th.)

210.1, 211.3 mg Sbst.: 159.7, 160.7 mg HgS -

529.7 mg Sbst.: 15.15 ml 0.1n SO_4H_2 -

$C_6H_5OP(O)(NHg)_2$ (569)	Ber. Hg 70.5	N 4.9
	Gef. " 65.6, 65.6	" 4.0

Analyse nach 5 h Trocknen der fein zerriebenen Substanz bei 110° im Trockenschrank :

177.0, 208.7 mg Sbst.: 136.0, 160.5 mg HgS -

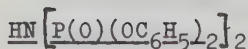
260.6 mg Sbst.: 7.60 ml 0.1n SO_4H_2 -

Gef. Hg 66.3, 66.3 N 4.1

Analyse nach 40 h Trocknen im HV über P_2O_5 bei $105 - 110^\circ$:

154.0, 200.4 mg Sbst.: 120.1, 156.5 mg HgS -

Gef. Hg 67.2, 67.3



9.0 g (0.02 Mol) $(C_6H_5O)_2P(O)NHg$, das mehrere Tage im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet wurde, werden mit 11 g (ca. 0.04 Mol) frisch destilliertem $(C_6H_5O)_2P(O)Cl$ in einem mit $CaCl_2$ - Rohr versehenen Kölbchen auf 120° erhitzt. Nach 5 min, wenn die Lösung nach einer vorübergehenden Trübung

wieder völlig klar geworden ist, läßt man abkühlen, löst das entstandene Öl in 140 ml absol. Äther und setzt 0.36 ml (0.02 Mol) H_2O zu. Die Lösung wird filtriert und bleibt 3 Tage bei Raumtemperatur stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, das Filtrat mit 60 ml trockenem Petroläther versetzt, nach 3 Tagen wieder filtriert und nach Zusatz von noch 10 ml Petroläther abermals 3 - 4 Tage stehen gelassen. Die vereinigten Fraktionen werden aus Äther umkristallisiert und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Farblose Kristalle, Smp. $112.5 - 113.5^{\circ}$.

Ausbeute : 2.9 g (30 % d. Th.)

4.375 mg Sbst.: 9.664 mg CO_2 , 1.916 mg H_2O -

14.446 mg Sbst.: 0.3705 ml N_2 (23° / 732 Torr)

222.6 mg Sbst.: 4.62 ml 0.1n SO_4H_2 -

$HN[P(O)(OC_6H_5)_2]_2$ (481)	Ber. C	59.9	H	4.4	N	2.9
	Gef. "	60.3	"	4.9	"	2.8, 2.9

Titration des Imids in alkoholischer Lösung gegen Methylrot :

1 ml 0.1n NaOH = 48.14 mg $HN[P(O)(OC_6H_5)_2]_2$

Einwaage : 379.5, 526.9, 218.7 mg Sbst.

Verbrauch 0.1n NaOH : 7.88, 10.90, 4.53 ml

Gefunden : 379.4, 524.7, 218.1 mg Sbst.

Isolierung der Nebenprodukte.

9.0 g (0.02 Mol) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHg}$ wurden mit 11 g (ca. 0.04 Mol) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ umgesetzt, das erhaltene Öl sofort nach Abkühlung zweimal mit je 100 ml H_2O kräftig durchgeschüttelt, die wäßrigen Phasen ohne Rücksicht auf Trübung möglichst rasch dekantiert, vereinigt und zweimal mit je 50 ml CHCl_3 extrahiert. Nach dem Verdampfen des Wassers wurde der Rückstand nochmals mit 50 ml CHCl_3 ausgekocht, abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute : 3.7 g HgCl_2 (69 % d. Th.)

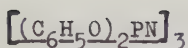
Die vereinigten CHCl_3 -Extrakte wurden abgedampft, die zurückbleibende, rohe $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ einmal aus wenig CHCl_3 umkristallisiert; Smp. 66° .

Ausbeute : 3.7 g $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (74 % d. Th.)

Das bei der ersten Extraktion mit Wasser zurückgebliebene Öl wurde wie üblich aufgearbeitet.

Ausbeute : 3.0 g $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})]_2\text{NH}$ (31 % d. Th.)

Die im Verhältnis zu den Nebenprodukten niedrige Imidausbeute dürfte in sehr geringer Kristallisationsgeschwindigkeit und weiterer Hydrolyse begründet sein.



a) aus $(C_6H_5O)_2P(O)NH_2$

In einem Liter - Dreihalskolben, der mit Siedekapillare und Thermometer versehen und über ein $CaCl_2$ -Rohr an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist, werden 50 g (0.2 Mol) $(C_6H_5O)_2P(O)NH_2$ mit 270 g (1 Mol) $(C_6H_5O)_2P(O)Cl$ auf $155 - 165^\circ$ erhitzt. Nach 7 - 8 h, wenn die HCl - Entwicklung beendet ist, wird das überschüssige $(C_6H_5O)_2P(O)Cl$ soweit wie möglich im Hochvakuum abdestilliert (60 - 70 g). Das zurückbleibende Öl wird unter Kühlung mit 250 ml Methanol vermischt und mit einigen Kristallen geimpft. Im Laufe mehrerer Tage kristallisiert der Ester in farblosen Nadeln aus. Nach dem Absaugen wird das Rohprodukt aus der zehnfachen Menge Äthanol umkristallisiert. Smp. $111 - 112^\circ$.

Zur Analyse muß die Substanz noch 2 - 3mal aus Äthanol umkristallisiert werden. Smp. 113° .

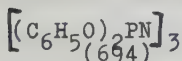
Ausbeute : 25 - 30 g (55 - 65 % d. Th.)

4.327 mg Sbst.: 9.882 mg CO_2 , 1.657 mg H_2O -

9.518 mg Sbst.: 0.5078 ml N_2 (23° / 735 Torr) -

533.7 mg Sbst.: 22.83 ml 0.1n SO_4H_2 -

54.8, 46.8 mg Sbst.: 28.20, 24.00 ml 0.2n $NaOH$ -



Ber.	C	62.3	H	4.4	N	6.1
Gef.	"	62.3	"	4.3	"	6.0, 6.0

Ber.	P	13.4
Gef.	"	13.8, 13,8

b) aus $(\text{PNCl}_2)_3$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

3.5 g (0.01 Mol) trockenes $(\text{NPCl}_2)_3$ (Smp. 114°) werden mit 20 g (ca. 0.2 Mol) frisch destilliertem, wasserfreiem Phenol in 40 ml absol. Pyridin gelöst. Nach 24 h wird der Überschuß an Pyridin auf dem siedenden Wasserbad unter vermindertem Druck abdestilliert und das zurückbleibende, dunkelrote Öl zweimal mit je 50 ml Wasser vorsichtig gewaschen. Ein zu kräftiges Durchmischen ist dabei zu vermeiden, da die entstehende Emulsion sich nicht wieder trennt. Nun wird das Öl in 150 ml heißem Äthanol aufgenommen, die Lösung mit 2 g Aktivkohle kurz gekocht, durch ein doppeltes Filter filtriert und der Kristallisation überlassen. Die nach einigen Stunden, oft aber erst Tagen ausfallenden Kristalle werden gesammelt und aus Äthanol umkristallisiert. Smp. 113° .
Ausbeute : 2 g (29 % d. Th.)

4.758, 4.434 mg Sbst.: 10.897, 10.144 mg CO_2 -

1.928, 1.839 mg H_2O -

7.114, 8.397 mg Sbst.: 0.399 ml N_2 (25° / 735 Torr)

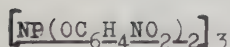
0.4528 ml N_2 (24° / 730 Torr)

$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PN}]_3$ (694)	Ber.	C 62.3	H 4.4	N 6.1,
	Gef.	" 62.5, 62.4	" 4.5, 4.6	" 6.2, 6.0

Das Molekulargewicht des Esters, der nach beiden Methoden erhalten worden war, wurde kryoskopisch in benzolischer Lösung bestimmt. Dazu wurde die Substanz 4mal aus Äthanol umkristallisiert.

209.8, 154.2, 82.8 mg Sbst. in 17.58 g Benzol :

$\Delta t = 0.088^{\circ}, 0.063^{\circ}, 0.034^{\circ}$ - Ber. Mol.-Gew. 694
Gef. " " 691, 710, 706



In die Lösung von 13.9 g (0.02 Mol) $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_3$ in 100 ml konz. SO_4H_2 läßt man unter kräftigem Rühren eine Mischung aus 200 ml konz. NO_3H und 100 ml konz. SO_4H_2 langsam einfließen. Das Reaktionsgemisch wird im Ölbad auf 100° erwärmt, 20 min bei dieser Temperatur stark gerührt und nach dem Erkalten vorsichtig in 1.5 l Wasser gegossen. Nach dem Absaugen durch eine Filternutsche wird die gelbe, krümelige Masse fein zerrieben, in Wasser aufgeschlämmt, wieder abgutscht und erst mit Wasser säurefrei, danach mit Alkohol, anschließend Äther farblos gewaschen und im Vakuumexsikkator über NaOH getrocknet.

Ausbeute : 18 g (94 % d. Th.)

Zur Analyse wurde der Ester aus Aceton umkristallisiert.

5.052 mg Sbst.: 8.331 mg CO_2 , 1.354 mg H_2O -

3.849 mg Sbst.: 0.459 ml N_2 (24° / 735 Torr) -

64.7, 69.2 mg Sbst.: 23.91, 25.54 ml 0.2n NaOH -

$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]_3$	Ber. C 44.9	H 2.5	N 13.1	P 9.6
Gef. " "	45.0	" 3.0	" 13.3	" 9.9, 10.0

Literaturverzeichnis

- (1) Scrugham, Ann. der Chemie 92, 316 (1854)
- (2) Rembold, Z. f. Chem. Jahrgang 1866, 651
- (3) Glutz, Liebigs Ann. Chem. 143, 181 (1867)
- (4) Jakobsen, Ber. dtsh. chem. Ges. 8, 1521 (1875)
- (5) Rapp, Liebigs Ann. Chem. 224, 157 (1884)
- (6) Katyschkina u. Kraft, Z. 129, Nr. 9, 2412 (1958)
- (7) Heim, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 1764 (1883)
- (8) Kodama, Chem. Abstr. Vol. 47, 8093 d (1953)
- (9) Iwatsuru, Biochem. Z. 173, 349 (1926)
- (10) Bamann u. Meisenheimer, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1719
(1938)
- (11) Plimmer u. Burch, J. chem. Soc. London 1929, 279, 292
- (12) Hoeflake, R. 36, 26 (1916)
Cherbuliez u. Leber, Helv. chim. Acta 35, 654 (1952)
- (13) Davis u. Hetzer, Chem. Abstr. Vol. 49, 14584 a (1955)
- (14) Cherbuliez u. Leber, Helv. chim. Acta 35, 1280 (1952)
- (15) Bernton, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 3365 (1922)
- (16) Zetsche u. Nachmann, Helv. chim. Acta 9, 420, 705, 979
(1926)
- (17) Zetsche u. Nachmann, Helv. chim Acta 9, 423 (1926)
- (18) Stokes, Amer. chem. J. 15, 198 (1893)
16, 126 (1894)
- (19) Klement u. Becht, Z. anorg. Chem. 254, 217 (1947)
- (20) L. Hupfer, Dissertation Erlangen 1959
- (21) Becke - Goehring u. Niedenzu, Ber. dtsh. chem. Ges.
89, 1768 (1956)
- (22) H. Oertel, Dissertation Erlangen 1957
- (23) Klement u. Biberacher, Z. anorg. Chem. 283, 246 (1956)
- (24) Stokes, Amer. chem. J. 18, 629 (1896)

- (25) Becke - Goehring u. Niedenzu, Ber. dtsh. chem. Ges. 89, 1771 (1956)
- (26) Rätz u. Hess, Ber. dtsh. chem. Ges. 84, 889 (1951)
- (27) Dishon, J. Amer. chem. Soc. 71, 2251 (1949)
- (28) Wissemann, Dissertation Münster 1926
- (29) Bode, Bütow u. Lienau, Ber. dtsh. chem. Ges. 81, 547 (1948)
- (30) A. W. v. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 1909 (1884)
- (31) Klement u. Koch, Ber. dtsh. chem. Ges. 87, 333 (1954)
- (32) Brodersen, Stumpp u. Krauss, Ber. dtsh. chem. Ges. 93, 375 (1960)
- (33) Schenck u. Römer, Ber. dtsh. chem. Ges. 57 B, 1343 (1924)
- (34) Jones, Ind. Engng. Chem. Anal. Ed. 14, 536 (1942)
- (35) Meuwsen u. Iwantscheff, Z. anorg. allg. Chem. 251, 45 (1943)
- (36) Koppeschar, Z. analyt. Chem. 15, 233 (1876)
- (37) Brunk - Lissner "Quantitat. Analyse", 2. Aufl. 1950, S. 151

Lebenslauf

Am 21. August 1930 wurde ich als 2. Sohn des Pfarrers Gerhard Wartenberg in Chemnitz in Sachsen geboren.

Von 1937 bis 1941 besuchte ich die Volksschule in Kühren bei Leipzig, daran anschließend die Oberschule in Wurzen, wo ich 1950 die Reifeprüfung ablegte.

Im gleichen Jahr begann ich an der Universität Leipzig das Studium der Chemie, das ich schon nach einem Semester aus politischen Gründen wieder abbrach, dann aber ab Wintersemester 1951/52 an der Universität Erlangen fortsetzte. Am 10. 6. 1955 legte ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab, am 29. 11. 1957 die Hauptprüfung. Von Februar 1958 bis April 1960 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft, seither als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen tätig.

GEDRUCKT BEI LUDWIG MÖLLER ERLANGEN